

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-205445

(43)Date of publication of application : 06.09.1991

(51)Int.Cl. C08L 63/00
C08G 59/14
C08G 59/50
C08J 5/24
// C08L 63:00

(21)Application number : 02-106331

(71)Applicant : BASF CORP

(22)Date of filing : 21.04.1990

(72)Inventor : FOLDA THOMAS
ALLSPACH THOMAS

(30)Priority

Priority number : 89 341479 Priority date : 21.04.1989 Priority country : US

(54) SINGLE PHASE REINFORCED THERMOSETTING RESIN SYSTEM EXHIBITING HIGH STRENGTH AFTER IMPACT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title resin system that when set shows a single phase and is useful for obtaining a carbon-reinforced composite product having a high compression value after impact by incorporating an epoxy resin component and specified amounts of a specified preparatory reaction product component and a specified curing agent.

CONSTITUTION: This resin system comprises an epoxy resin component (e.g. a DGEB epoxy resin) in an amount of 10 to about 80 wt.% (based on the resin system), a preparatory reaction product component having such a molecular weight that, when the resin system is cured, does not result in phase separation and is a reaction product substantially free from any phenolic OH groups of an epoxy resin (e.g. an epoxy resin obtained by the reaction of epichlorohydrin and phenolated dicyclopentadiene) with a diol (e.g. 2,7-dihydroxynaphthalene) in an amount of 10 to about 50 wt.% (based on the resin system), and an aromatic diamine curing agent (e.g. 4,4'-diaminodiphenylsulfone) in an amount of 0.8 to about 1.6 equivalents for the epoxy groups of both of the above components.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-205445

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	④公開 平成3年(1991)9月6日
C 08 L 63/00	N J W	8416-4 J	
C 08 G 59/14	N H E	8416-4 J	
59/50	N J A	8416-4 J	
C 08 J 5/24	C F C	6639-4 F	
// C 08 L 63:00		8416-4 J	
審査請求 有 請求項の数 18 (全 12 頁)			

⑭発明の名称 高い衝撃後強度を示す単相強化熱硬化性樹脂系

⑯特 願 平2-106331

⑰出 願 平2(1990)4月21日

優先権主張 ⑱1989年4月21日⑲米国(US)⑳341479

㉑発 明 者	トーマス、フォルダ	ドイツ連邦共和国ノイライニンゲン、アデナウアーシュトラッセ、8
㉒発 明 者	トーマス、アルスパツハ	ドイツ連邦共和国バート、デュルクハイム、ジーバツヘルシュトラッセ、58デー
㉓出 願 人	ビーエーエスエフ、コーポレーション	アメリカ合衆国ミシガン州、ワイアンドット ビドル、アベニユ、1419
㉔代 理 人	弁理士 佐藤 一雄	外2名

明 細 書

1. 発明の名称

高い衝撃後強度を示す単相強化熱硬化性樹脂系

2. 特許請求の範囲

1. 下記(a)、(b)および(c)を含んでなる熱硬化性樹脂系。

(a) エポキシ樹脂成分10～約80重量%、

(b) 予備反応生成物成分10～約50重量%、

および

(c) 成分(a)および(b)中のエポキシ基に対して0.8～約1.6当量の芳香族ジアミン硬化剤

(ここで、前記予備反応生成物成分(b)はエポキシ樹脂とジフェノールとの、実質的にフェノール性ヒドロキシルを含まない反応生成物であり、成分(b)の分子量は相分離が熱硬化性樹脂系の硬化時に生じないようなものであり、また(a)

および(b)のすべての%は、成分(a)、(b)および(c)の合計重量に対する重量%である)。

2. 前記樹脂系が、中間モジュラス炭素繊維に含浸されてプレプレグを形成し該プレプレグを複合体にレイアップし、硬化し、Boeing Specification Support Standard B S S 7 2 6 0 に準拠して試験した時に、

6. 68 kJ/mの衝撃後に275 MPaを超えるCAI値を保持する、請求項1に記載の熱硬化性樹脂系。

3. 前記CAI値が、300 MPaよりも大きい、請求項2に記載の組成物。

4. 予備反応生成物成分(b)が、エポキシ樹脂と、ビスフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシビフェニル、フェノール化単量体ジシクロペンタジエン、フェノール化オリゴマーシクロペンタジエンおよびそれらの混合物からなる群から選ばれるジフェノールとの反応によって生成される、請求項1に記載の組成物。

5. 予備反応生成物成分(b)中の上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタレン、フェノール化単量体ジシクロペンタジエン、フェノール化オリゴマージシクロペンタジエン、およびアリーレン基間に点在されたエーテル、カルボニルまたはスルホン基を含有しかつポリアリーレンオリゴマー中に10個以下のアリーレン基を有するフェノール末端ポリアリーレンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるジフェノールのグリシジル誘導体である、請求項1に記載の組成物。

6. エポキシ樹脂成分(a)が、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタレン、フェノール化単量体ジシクロペンタジエン、フェノール化オリゴマージシクロペンタジエン、およびアリーレン基間に点在されたエーテル、カルボニルまたはスルホン基を含有しかつポリアリーレンオリゴマー中に10個以下のアリーレン基を有するフェノール末端ポ

リアリーレンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるジフェノールのグリシジル誘導体である、請求項1に記載の組成物。

7. 硬化剤(c)が、ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス〔ジアミノフェニル〕プロパン、ジアミノベンゼン、ジアミノジフェニルオキシド、ジアミノフェニルスルフィド、ジアミノジフェニルスルホン、およびエーテル、カルボニルおよびスルホン基が点在されかつ約5個以下のアリーレン基を有するアミノフェニル末端ポリアリーレンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項1に記載の組成物。

8. 成分(b)中の前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタレン、フェノール化単量体ジシクロペンタジエン、フェノール化オリゴマージシクロペンタジエン、およびアリーレン基間に点在されたエーテル、カルボニルまたはスルホン基を含有しかつポリアリーレンオリゴマー中に10個以下のアリーレン基を有するフェノ

- 3 -

ール末端ポリアリーレンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるジフェノールのグリシジル誘導体である、請求項4に記載の組成物。

9. 成分(b)中の上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタレン、フェノール化単量体ジシクロペンタジエン、フェノール化オリゴマージシクロペンタジエン、およびアリーレン基間に点在されたエーテル、カルボニルまたはスルホン基を含有しかつポリアリーレンオリゴマー中に10個以下のアリーレン基を有するフェノール末端ポリアリーレンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるジフェノールのグリシジル誘導体である、請求項6に記載の組成物。

10. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項2に記載の組成物。

11. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯

- 4 -

蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項3に記載の組成物。

12. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項5に記載の組成物。

13. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項6に記載の組成物。

14. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項7に記載の組成物。

15. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項8に記載の組成物。

16. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期に粘着性を実質的に保持するものである、請求項9に記載の組成物。

17. 下記の(a)および(b)からなる熱硬化性プレプレグであって、Boeing Specification Support Standard B S S 7 2 6 0 に準拠

- 5 -

-458-

- 6 -

して調製され衝撃されたとき、準等方性パネルが約6.68kJ/mの衝撃に付した後に、300MPaよりも大きい衝撃後圧縮を有し、かつ室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持することを特徴とする、熱硬化性プレプレグ。

(a) 下記(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)からなるマトリックス樹脂成分：

(Ⅰ) エポキシ樹脂成分10～約80重量％、

(Ⅱ) 予備反応生成物成分10～約50重量％、

および

(Ⅲ)成分(a)および(b)中のエポキシ基に対して、0.8～約1.6当量の芳香族ジアミン硬化剤

(ここで、上記予備反応生成物成分(Ⅱ)は、実質的にフェノール性ヒドロキシルを含まず、成分

(Ⅱ)の分子量は相分離が熱硬化性樹脂系の硬化時に生じないようなものであり、(Ⅰ)および

(Ⅱ)のすべての％は、成分(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)の合計重量に対する重量％である)、

— 7 —

ール性ヒドロキシルを含まない反応生成物であり、成分(Ⅱ)の分子量は相分離が熱硬化性樹脂系の硬化時に生じないようなものであり、(Ⅰ)および(Ⅱ)のすべての％は、成分(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)の合計重量に対する重量％である)、および、

(b) 炭素繊維補強剤。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

発明の分野

本発明は、衝撃により誘起される損傷に格別の抵抗性を有する熱硬化性エポキシ樹脂系に関する。より詳細には、本発明は、硬化時に単相であり且つ40Ksiよりも大きい衝撃後圧縮値を有する炭素繊維複合体を製造することができる強化エポキシ樹脂系に関する。

関連技術の説明

エポキシ樹脂は、繊維補強プレプレグ用マトリックス樹脂として、そして構造用接着剤として構

造および、

(b) 炭素繊維補強剤。

18. 下記の(a)および(b)からなる熱硬化性プレプレグであって、Boeing Specification Support Standard BSS 7260に準拠して調製され衝撃されたとき、準等方性パネルが約6.68kJ/mの衝撃に付した後に、300MPaよりも大きい衝撃後圧縮を有し、かつ室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持することを特徴とする、熱硬化性プレプレグ。

(a) 下記(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)からなるマトリックス樹脂成分：

(Ⅰ) エポキシ樹脂成分10～約80重量％、

(Ⅱ) 予備反応生成物成分10～約50重量％、

および

(Ⅲ)成分(a)および(Ⅱ)中のエポキシ基に対して0.8～約1.6当量の芳香族ジアミン硬化剤

(ここで、前記予備反応生成物成分(Ⅱ)は、エポキシ樹脂とジフェノールとの、実質的にフェノ

— 8 —

造材料の分野で広く使用されてきた。しかしながら、ジアミノジフェニルスルホンなどのような硬化剤で硬化した時にさえ、エポキシ系で高い強度と靱性との両方を達成することは困難である。例えば、炭素繊維とのプレプレグ樹脂として使用する時には、このような系は、典型的には、1500インチーポンド/インチの衝撃後に衝撃後圧縮(CAI)値約20～30Ksiのみしか有していない。

従来、高いCAI値は、多相系に頼ることが必要とされている。例えば、欧州特許出願第0252725号明細書においては、エポキシ樹脂は、エポキシまたはアミン官能ポリアリーレンエーテルスルホンオリゴマー、エポキシ硬化剤および粒径10～約75μmを有する不融性エラストマー1～約16％と組み合わされている。不融性ゴム粒子によって作られる不連続相に加えて、硬化エポキシ系はそれ自体は多相であり、不連続ガラス状エポキシ相が連続ガラス状ポリスルホン熱可塑性樹脂に富んだ相に分散されている。

— 9 —

—459—

— 10 —

欧州特許出願第0193082号明細書(米国特許第4,656,207号明細書および同第4,656,208号明細書)には、不融性粒子を省いた以外は欧州特許出願第0252725号明細書の多相系と同様の多相系が開示されている。これらの樹脂系の両方とも、1500インチポンド/インチの衝撃に付した後にCAI値40~50Ksiを有する炭素繊維補強複合体の調製を可能にすると言われている。

しかしながら、これらの多相系および他の多相系の形態は、硬化サイクル依存性であり且つかくて硬化条件のわずかな変動は、これらの系の形態を予測できない方式で変えることがある。更に、かなりの量のアクリロニトリル/ブタジエンまたは他の普通のエラストマーの存在は、一般に、ガラス転移温度の低下と高温強度の損失との両方を引き起こす。

かくて、硬化して単相系を生ずるが、1500インチポンド/インチ衝撃後に40Ksiよりも大きいCAI値を示す炭素複合体を調製するた

めに使用できる樹脂系を処方することが高度に望まれまいであろう。

発明の概要

硬化時に全く単相を示し且つ1500インチポンド/インチの衝撃後に40Ksiよりも大きいCAI値、特に43Ksiよりも大きいCAI値を有する炭素/グラファイト複合体を調製することができる熱硬化性エポキシ樹脂系が処方できることが発見された。このような樹脂系は、官能価2以上を有するエポキシ樹脂成分、芳香族ジアミン硬化剤、および限定された分子量のエポキシ樹脂/ジフェノール予備反応生成物(preract)を使用して処方する。このような樹脂系は、優秀なアウトタイム(out-time)も有し且つ繊維補強複合体用マトリックス樹脂として、そして構造用接着剤として好適である。

発明の具体的説明

本発明の実施でエポキシ樹脂成分として有用なエポキシ樹脂は、当業者に周知である。このようなエポキシ樹脂は、官能価2以上、好ましくは2

- 11 -

~4を有し、一般に塩基の存在下でのエピクロヒドリンと活性水素化合物との縮合によって生成する。エポキシ樹脂の合成法並びに多くのエポキシ樹脂の物理的特性は、論文 Handbook of Epoxy Resins、Lee & Neville 編、McGraw-Hill、New York、1967、に見出すことができる。

特に好適なエポキシ樹脂としては、いわゆる DGEBF エポキシ樹脂およびジヒドロキシナフタレンのグリシジル誘導体；米国特許第3,536,734号明細書に記載のようなフェノール末端ジシクロペンタジエンおよびジシクロペンタジエンオリゴマー；4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-アミノフェニル]プロパンなどの各種のビス[アミノフェニル]置換有機基；各種のアミノフェノール、特に非置換2-,3-および4-アミノフェノール；トリス[4-ヒドロキシフェニル]メタン；1,1,2,2-テトラキス[4-ヒドロキシフェニル]エタン；9,9-ビ

- 12 -

ス[4-ヒドロキシフェニル]フルオレン；およびアミノおよびヒドロキシ官能ポリアリーレンエーテルスルホン、ポリアリーレンエーテルケトン、ポリアリーレンケトンスルホンのグリシジル誘導体、および米国特許第4,175,175号明細書の方法および欧州特許出願第0193082号明細書に開示の方法と同様の方法によって生成されるような重合体主鎖中に10個以下のアリーレン基を有するがガラス転移温度150℃未満を有する同様の化合物である。

好ましい硬化剤は、芳香族ジアミン、例えば、2,4'-、4,4'-、および3,3'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-、4,4'-および3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-アミノフェニル]プロパン、および2,2-ビス[3-アミノフェニル]プロパンである。各種のアミノフェニル末端ポリアリーレンエーテル、エーテルケトン、ケトンスルホンおよび関連オリゴマー、特に合計5個以下のアリーレン基を有するものも、好適である。

- 13 -

-460-

- 14 -

本発明のエポキシフェノール予備反応生成物を生成する際に有用であるエポキシ樹脂は、一般に、官能価約2、即ち、好ましくは約1.8~約2.2、を有する。好適なエポキシは、上記されており且つ追加のエポキシは、Lee および Neville の上記論文および論文 Epoxy Resins Chemistry and Technology, Marcel Dekker, Inc. New York, May および TanaKA 編、1973、に見出すことができる。

好適であるジフェノール類としては、1分子当たり平均2個のフェノール性ヒドロキシルを有する単核、多核非縮合および縮合芳香族炭化水素が挙げられる。例えば、ビスフェノール類、特にビスフェノールA、ビスフェノールAF、ビスフェノールF、ビスフェノールO、ビスフェノールS、ビスフェノールP、ビスフェノールM、ビスフェノールAP、3,4'-ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよび置換ビスフェノール類、特にメチル置換ビスフェノール類、例えば、テトラメチルビスフェノール、テトラメ

チルビスフェノールA、ビスキシレノール(テトラメチルビスフェノールP)などは、特に好適である。

また、各種のジヒドロキシナフタレン類、例えば、2,7-, 2,6-および1,6-ジヒドロキシナフタレン；および米国特許第3,536,734号明細書に記載のような各種のフェノール化ジシクロペンタジエン単量体およびオリゴマーは、好適であり且つ好ましい。更に他の好適なジフェノール類は、米国特許第4,175,175号明細書に教示のような分子量1800ダルトン未満、好ましくは1200ダルトン未満、のフェノール末端オリゴマーポリアリーレンスルホン重合体である。

本発明の好ましい予備反応生成物は、化学量論過剰の実質上二官能エポキシ樹脂とジフェノールとを、すべてのフェノール性ヒドロキシル基が反応するまで反応させることによって生成する。反応は、そのまま、または好適な非反応性溶媒の存在下で、約100℃~約200℃、好ましくは

- 15 -

約110℃~約160℃、最も好ましくは約135℃~約150℃、の温度で起こる。ことによると触媒なしで十分な速度で反応することが見出されたジヒドロキシナフタレン類の場合を除いて、エポキシ基とフェノール性ヒドロキシル基との反応を促進する触媒は一般に必要とされる。

エポキシフェノール付加反応に好適な触媒は、当業者に周知である。水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強塩基を使用してもよく、また第三級アミンまたは関連化合物、例えば、ベンジルジメチルアミンまたはベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドを使用してもよい。しかし、ホスフィンおよびホスホニウム塩が選択利用される触媒である。この種の好ましい触媒は、トリフェニルホスフィンおよびヨウ化エチルトリフェニルホスホニウムである。触媒の必要量は、予備反応生成物単量体および重合条件に依存するが、一般に、ホスフィンまたはホスホニウム触媒を利用する時には、有効量は、約0.001~約1.0重量%、好ましくは0.05~約0.5重量%で

- 16 -

ある。

溶媒を所望ならば使用してもよいが、反応は、一般に、そのまま生ずる。固体反応体の場合には、これらは、先ず溶解され、他の液体または溶解単量体に加えてもよく、または固体として加え、溶解が完了するまで攪拌してもよい。次いで、触媒は、単独で加えるかまたは好適な溶媒または追加の単量体に溶解されてもよい。発熱がしばしば触媒添加後に観察され、それゆえ冷却手段を有する反応器が望ましく、且つ一定の系に必要であることがある。

各種の成分の添加形態は重要ではないが、添加順序の変更は、予備反応生成物の物性および化学的性質の有意な変化を生ずることがあり、特に急速な粘度変化時間についていえることが見出された。少量のフェノール類の存在がエポキシ基と硬化剤のアミノ基との反応を触媒することがあるので、反応を完全に実施することが特に重要である。このことが起こる時には、樹脂のアウトタイムは望ましくなく短く、このことがポリフェノール類

- 17 -

-461-

- 18 -

が、高温で、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンなどの高性能アミン硬化剤と共に硬化剤として使用されていない主な理由である。反応進行は、混合物のエポキシ当量の減少を観察するか、粘度の変化を観察するか、フェノール性ヒドロキシ基の消失を観察することによって監視してもよい。

「熱硬化性樹脂系」という用語は、すべての必要な成分および触媒を含めた添加剤を含有する最終樹脂組成物を意味する。必要な成分は、エポキシ樹脂成分、予備反応生成物成分、および硬化剤である。任意添加剤としては、充填剤、可塑性、顔料、レオロジー制御剤などの補助剤が挙げられる。熱可塑性強化剤および他の強化剤も添加してもよく、これらの成分は、単相系の形成を可能にするために硬化前または硬化時に樹脂系に溶解するのが好ましい。或いは、硬化時に樹脂系中で膨潤するか樹脂系に溶解するがフィルム製造時および/またはプレプレグ化時に粒状物形態のままである粒状熱可塑性樹脂を添加してもよい。「単相系」という用語は、硬化樹脂が、充填剤、粒状熱

可塑性樹脂、顔料および補強繊維を除き、一方可塑性および可溶性有機強化剤を含んで全く1つの連続相を形成する系を意味する。

予備反応生成物成分の分子量は、熱硬化性樹脂系の硬化時に相分離を回避するのに十分な程低くあるべきである。一般に、予備反応生成物の分子量は、5000ダルトン未満、好ましくは2000ダルトン未満、より好ましくは1000ダルトン未満であるべきである。しかしながら、これら分子量の限定は、特に予備反応生成物成分およびエポキシ樹脂成分の性状に関して系依存性である。したがって、相容性の単純な試験は、特定の予備反応生成物が特定の系に好適であるかどうかを評価する最も実用的方法である。この単純な試験は、充填剤などの不溶物を除外して熱硬化性樹脂系のニートな試料を注型し、硬化し、鋳込み物の透明度を目視観察することからなる。注型物が濁っているならば相分離が生じており、予備反応生成物の分子量はその特定の樹脂系に好適ではない。

- 19 -

本発明による熱硬化性樹脂系は、一般に、エポキシ樹脂成分10～約80%、予備反応生成物成分10～約50重量%、およびエポキシ樹脂成分と予備反応生成物成分とのエポキシ当量から計算した化学量論量の0.8～約1.6倍の量の硬化剤を含有する。また、樹脂系は、必要とされる時には好適な触媒0.001～約5.0重量%を含有していてもよい。上記%は、樹脂系成分、即ち1以上のエポキシ樹脂と1以上の予備反応生成物と1以上の硬化剤と1以上の触媒との合計重量に基づく。これらの樹脂系成分に加えて、最終熱硬化性樹脂系は、合計系重量に対して30重量%までの補助成分および合計系重量に対して約30重量%までの熱可塑性強化剤または他の強化剤を含有していてもよい。

本発明による樹脂系は、接着剤をそのまま保つために最小限の支持体またはスクリーンを用いてまたは用いずに、ニートな樹脂を注型して薄膜とすることによってフィルム接着剤として使用してもよい。このようなフィルム接着剤およびそれらを

- 20 -

製造し利用するために使用する方法は、当業者に周知である。樹脂系は、熱硬化性繊維補強プレプレグを調製のに最も有利に使用される。この場合には、マトリックス樹脂は、米国特許第3,784,433号明細書に記載のように単一または二元フィルム法を使用して繊維補強剤に適用する。このような方法は、当業者に周知である。

繊維補強剤は、性状がランダム、織成または一方向であってもよく、且つ連続繊維、いわゆる長繊維、または短繊維であってもよい。繊維の種類は、好ましくは Celion G-40-600, Hercules IM7 などの中間モジュラス炭素繊維である。本発明の樹脂系をこのような繊維と使用することにより、6.68 kJ/m (1500 インチ・ポンド/インチ) の衝撃後に 275 MPa (40 ksi) を超える衝撃後圧縮 (CAI) 値、好ましくは 300 MPa (43.5 ksi) を超える衝撃後圧縮 (CAI) 値を有する複合体の調製を可能にする。

本発明による樹脂系は、他の補強繊維、炭化ケ

- 21 -

- 462 -

- 22 -

イ素、高または低モジュラス炭素、ガラス、石英、窒化ホウ素、高強度ポリエチレンおよびポリプロピレン、ポリアミド（脂肪族または脂肪族／芳香族ポリアミド）、アラミド（実質上すべて芳香族ポリアミド）、並びに合成繊維、特に200℃よりも高いガラス転移温度を有するもの、例えば、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、および関連重合体、およびそれらのスルホン類似体（構造は米国特許第4,175,175号明細書および他の文献によって教示のように製造）とともに使用してもよい。

一般に、本発明のマトリックス樹脂を使用して調製されるブレブレグは、マトリックス樹脂10～70重量%および補強繊維90～30重量%を含有する。炭素繊維を使用する時には、樹脂の重量%は、20～60%、好ましくは30～40%である。他の繊維を利用する時には、樹脂含量の好ましい重量範囲は繊維密度に応じて変化し、高密度繊維の場合には比例してより少なく、低密度

繊維の場合には比例してより多くなる。しかしながら、容量%は、本質上同じままである。

繊維補強ブレブレグテクノロジー並びにフィルム接着剤テクノロジーにおいては、ブレブレグまたはフィルムは粘着性であり、且つ、更に特に室温条件で、長期間この粘着性を維持することができることが最も重要である。エポキシ樹脂、フェノール類、およびアミン官能硬化剤を含有する樹脂系は、この要件を満たすことができない。例9は、この粘着性の損失の効果を例証する。ドレープ性も、例9にあるように、しばしば影響される（このことは必ずしも常にではないが）。本発明による樹脂系は、依然としてアミン官能硬化剤を利用し、且つ、フェノール（ジフェノール）残渣を含有しながら、粘着性とドレープ性との両方も長期間にわたって保持する能力が顕著である。

「粘着性」という用語は、当業者に周知であるが、一般に、ブレブレグまたはフィルム表面を指で触れることによって行う主観的測定である。表面が「粘着性」または「粘着性」であるならば、

- 23 -

表面は、「粘着」性を有する。粘着性は、多くのスケールによって主観的に測定してもよいが、概念を説明するために、ハエ取り紙はスケールの高い点を有するとみなすことができ且つテフロン（TEFLON®）（ポリテトラフルオロエチレン）のシートは粘着性を有していないとみなすことができる。「粘着性の実質的部分を保持する」という句は、ブレブレグまたはフィルムが、それぞれの室温アウトタイム期間後に、若干の粘着性または他着性を保持することを意味する。ハエ取り紙の粘着性を有するブレブレグおよびフィルムは、通常望ましくなく、「余りに粘着性」である。しかしながら、垂直またはほとんど垂直のパネル（ブレブレグの場合）のレイアップ、さらには接着剤フィルムによって可能にされる実質的に動かない金属、プラスチックまたは複合体部品の接着組立てを可能にする、中間的粘着性のブレブレグおよびフィルムは、望ましい商品である。

実施例

本発明を下記例を参照して例証する。これらの

- 24 -

例は、本発明の範囲を限定するものとは決して解釈すべきではない。

例1

米国特許第3,536,734号明細書に開示のようにエピクロロヒドリンとフェノール化ジシクロペンタジエンとの反応によって生成できる官能価2,2およびエポキシ当量約230を有するエポキシ樹脂（以下DGEDCPD）1000gに、2,7-ジヒドロキシナフタレン170gおよびトリフェニルホスフィン0.5gを加えた。混合物をゆっくり150℃まで加熱し、そこでわずかの発熱が163℃への温度エクスカージョンを生じさせた。混合物を150℃で1時間攪拌して、理論分子量1070を有する予備反応生成物を生成した。次いで、この予備反応生成物にエポキシ当量165を有するDGEBFエポキシ樹脂1000gを加えた。90℃へ冷却後、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン741gを加えた。得られた熱硬化性樹脂系のTgは、25℃未満であった。樹脂の一部分をCAI試験のためにハー

- 25 -

-463-

- 26 -

キュレスIM107中間モジュラス炭素繊維上に公称樹脂含量33重量%で被覆した。樹脂のニートな試料を150℃で1時間硬化した後、180℃で追加の2時間硬化した。硬化樹脂注型品は、透明であり、相分離を硬化時に示さなかった。

例2

2, 7-ジヒドロキシナフタレンの代わりに1, 6-ジヒドロキシナフタレンを使用した以外は、例1に記載の樹脂生成を行なった。

例3

エポキシ当量165を有するDGEBFエポキシ樹脂500gに、2, 7-ジヒドロキシナフタレン200gを加えた。混合物を触媒の不在下で150℃に加熱した。発熱が生じ、温度を201℃に上昇させた。反応完了後、追加の1000gのDGEBF樹脂を200℃で加えた。90℃へ冷却後、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン592gを加えた。この樹脂処方物の粘着性は、10日間の室温貯蔵後にほとんど変化しないままであり、注型品の透明性によって示されるように

- 27 -

グ化に使用できなかった。

例6 (比較)

90℃のDGEDCPDエポキシ700gに、テトラプロモビスフェノールA 600gおよびヨウ化エチルトリフェニルホスホニウム0.5gを加えた。混合物を150℃で4時間攪拌した。粘度が急速に増大している際に、エポキシ当量165を有するDGEBFエポキシ400gを加えた。粘度の更なる変化がないことによって示される、反応が完了した時に、混合物を121℃に冷却し、そこで120℃に予熱されたDGEBFエポキシ800gを加えた。90℃において、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン728gを加えた。この系のアウトタイム粘着性は許容できるものであったが、ニート樹脂の硬化ブラックは高っており、硬化時に相分離を示して多相系となった。

例7

エポキシ樹脂、フェノール官能硬化剤、およびブロック触媒を含有すると思われる、ミシガン州

相分離はニート試料の硬化中に生じなかった。

例4

DGEDCPDエポキシ700gに1, 5-ジヒドロキシナフタレン200gを加えた。混合物を加熱し、温度が107℃に達した時にヨウ化エチルトリフェニルホスホニウム0.5gを加えた。混合物が135℃に達した後、混合物をその温度で2時間攪拌し、その後エポキシ当量165を有するDGEBFエポキシ488gを加えた。更に1時間攪拌した後、追加の812gのDGEBFエポキシを加え、混合物を90℃に冷却し、そこで4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン755gを加えた。この樹脂のニート試料は、硬化時に相分離を示さなかった。

例5 (比較)

完全な反応を回避するために、反応を低温、即ち104℃、で3時間にわたって実施した以外は、例1を繰り返した。熱硬化性樹脂系は、初期には良好な粘着性を有していたが、低温(5℃)での6日貯蔵後に、非常に脆くなったので、プレプレ

- 28 -

ミッドランドのダウ・ケミカル・カンパニーから入手できかつXU71794, 00と呼称される実験樹脂系を他の成分の添加なしで150℃に加熱した。粘度が急速に増大している際に、エポキシ当量165を有するDGEBFエポキシ樹脂200gを加えた。攪拌を150℃で4時間続けた後、追加の800gのDGEBFエポキシ樹脂を加え、混合物を90℃に冷却し、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン582gを加えた。熱硬化性樹脂系は粘着性を有し、この粘着性は室温での10日後にほとんど変化しないままであった。ニート樹脂の硬化注型品は透明であり、まさに単相の存在を示した。

例8 (比較)

例7に記載の実験樹脂XU71794, 00(800g)を150℃で3時間攪拌し、その際に粘度が非常に高く上がったので、有効な攪拌はもはや可能ではなくなり、これは高分子量の予備反応生成物が得られたことを示した。この時点で、DGEBF185gを加え、混合物を90℃に冷

- 29 -

- 464 -

- 30 -

却し、DDS 629gを加えた。この樹脂系からの注型品は濁っており、硬化時の相分離を示した。

例9 (比較)

例7に記載の実験樹脂XU71794、00試料に、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン2.0重量%を加えた。ジアミノジフェニルスルホン添加前に、樹脂の予備反応を実施しなかった。得られた熱硬化性樹脂系は、粘着性を迅速に失い、1日の内に非常に脆くなったので、プレプレグ化が困難または不可能であった。

例10

例1に記載のDGEDCPDエポキシ1000gに4, 4'-ジヒドロキシビフェニル198gを165℃で加えた。ヨウ化エチルトリフェニルホスホニウム3gをゆっくりと加える時に、混合物を150℃に冷却した。樹脂混合物は198℃に発熱した後、温度を150℃に下げた。30分間混合後、DGEBFエポキシ1000gを加え、混合物を90℃に冷却し、4, 4'-ジアミノジ

フェニルスルホン741gを加えた。この熱硬化性樹脂系の硬化注型品は透明であり、相分離を示さなかった。

例11

エポキシ当量165を有するビスフェノールF誘導エポキシ樹脂1000gに、官能価2および低いエポキシ当量を有するビスフェノールAをベースとするエポキシ樹脂とビスフェノールAとから生成される予備反応生成物1170gを加えた。予備反応生成物は、ダウ・ケミカル・カンパニーからエポキシ当量約525のD, E, R, 661エポキシ樹脂として市販されている。硬化剤と、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン745gとを、160℃で、ポロントリフルオリドモノエチルアミン触媒5gとともに加えた。相分離は認められなかった。

例12

2, 7-ジヒドロキシナフタレン170gに、ダウからXP71756, 01として入手できる実験エポキシ樹脂混合物1000gを加えた。完

— 31 —

全に溶解するまで加熱した後、ヨウ化エチルトリフェニルホスホニウム1.5gを加え、混合物を前記のように加工した。この予備反応生成物に、エポキシ当量165を有するビスフェノールFをベースとするエポキシ樹脂1000gを加えた。4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン硬化剤741gを160℃で加えた。注型品は、透明のままであり、相分離を示さなかった。

表Iに、マトリックス樹脂として例1~11の樹脂を含有する複合体の、衝撃後圧縮(CAI)および衝撃後の損傷の実験結果を示す。プレプレグは、ハーキュレスIM7中間モジュラス炭素繊維上の樹脂から調製した。単一テープの面繊維重量(AFW)は145g/m²であり、樹脂含量は33±2重量%であった。パネルを作り、レイアップし、オートクレーブ中で180℃まで1.5℃/分の速度でかつ180℃で6時間保持して硬化した。パネルレイアップは準等方性であり(+45.0、-45.90)°であり、硬化パネルをBSS7260(Boeing Specification

— 32 —

Support Standard)に記載のように、1500インチーポンド/インチ衝撃およびCAI試験に付した。衝撃後、損傷面積を超音波C走査によって測定した。例5および9は、余りに脆いので、プレプレグ化できなかった。

表I

例 ¹	損傷面積 (cm ²)	CAI	
		(KsI)	(MPa)
1	8.8	43.9	302
2	8.8	40.8	281
3	7.1	43.5	300
4	9.6	41.3	285
6 (比較)	10.7	38.8	267
7	8.7	44.4	306
8 (比較、例7参照)	10.3	39.5	272
11	7.9	44.8	309
12	8.4	45.3	312

¹ 例5および9(ともに比較例)は、非常に脆かったので、プレプレグ化できなかった。

— 33 —

—465—

— 34 —

手 続 補 正 書

平成 2 年 6 月 18 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1 事件の表示

平成 2 年特許願第 106331 号

2 発明の名称

高い衝撃後強度を示す単相強化熱硬化性樹脂系

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
ビーエーエスエフ、コーポレーション

4 代理人 (郵便番号 100)

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
[電話東京 (211)2321 大代表]

0428 井理士 佐 藤 一

5 補正により する請求項の数

6 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

7 補正の内容

別紙の通り

- 1 -

7260に準拠して試験した時に、

6.68kJ/mの衝撃後に275MPaを超えるCAI値を保持する、請求項1に記載の熱硬化性樹脂系。

3. 前記CAI値が、300MPaよりも大きい、請求項2に記載の組成物。

4. 予備反応生成物成分(b)が、エポキシ樹脂と、ビスフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシビフェニル、フェノール化単量体ジシクロペンタジエン、フェノール化オリゴマージシクロペンタジエンおよびそれらの混合物からなる群から選ばれるジフェノールとの反応によって生成される、請求項1に記載の組成物。

5. 予備反応生成物成分(b)中の上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタレン、フェノール化単量体ジシクロペンタジエン、フェノール化オリゴマージシクロペンタジエン、およびアリーレン基間に点在されたエーテル、カルボ

- 2 -

特許請求の範囲

1. 下記(a)、(b)および(c)を含んでなる熱硬化性樹脂系。

(a) エポキシ樹脂成分10~約80重量%、

(b) 予備反応生成物成分10~約50重量%、

および

(c) 成分(a)および(b)中のエポキシ基に対して0.8~約1.6当量の芳香族ジアミン硬化剤

(ここで、前記予備反応生成物成分(b)はエポキシ樹脂とジフェノールとの、実質的にフェノール性ヒドロキシルを含まない反応生成物であり、成分(b)の分子量は相分離が熱硬化性樹脂系の硬化時に生じないようなものであり、また(a)および(b)のすべての%は、成分(a)、(b)および(c)の合計重量に対する重量%である)。

2. 前記樹脂系が、中間モジュラス炭素繊維に含浸されてプレプレグを形成し該プレプレグを複合体にレイアップし、硬化し、

Boeing Specification Support Standard B S S

- 1 -

ニルまたはスルホン基を含有しかつポリアリーレンオリゴマー中に10個以下のアリーレン基を有するフェノール末端ポリアリーレンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるジフェノールのグリシジル誘導体である、請求項1に記載の組成物。

6. エポキシ樹脂成分(a)が、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタレン、フェノール化単量体ジシクロペンタジエン、フェノール化オリゴマージシクロペンタジエン、およびアリーレン基間に点在されたエーテル、カルボニルまたはスルホン基を含有しかつポリアリーレンオリゴマー中に10個以下のアリーレン基を有するフェノール末端ポリアリーレンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるジフェノールのグリシジル誘導体である、請求項1に記載の組成物。

7. 硬化剤(c)が、ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス[ジアミノフェニル]プロパン、ジアミノベンゼン、ジアミノジフェニルオキ

- 3 -

シド、ジアミノフェニルスルフィド、ジアミノジフェニルスルホン、およびエーテル、カルボニルおよびスルホン基が点在されかつ約5個以下のアリーレン基を有するアミノフェニル末端ポリアリーレンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項1に記載の組成物。

8. 成分(b)中の前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタレン、フェノール化単量体ジシクロペンタジエン、フェノール化オリゴマージシクロペンタジエン、およびアリーレン基間に点在されたエーテル、カルボニルまたはスルホン基を含有しかつポリアリーレンオリゴマー中に10個以下のアリーレン基を有するフェノール末端ポリアリーレンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるジフェノールのグリシジル誘導体である、請求項4に記載の組成物。

9. 成分(b)中の上記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタレン、フェノール化単量体ジシクロペンタジエン、フェノール化オリゴマージシクロペンタジエン、およびアリーレン基間に点在されたエーテル、カルボニルまたはスルホン基を含有しかつポリアリーレンオリゴマー中に10個以下のアリーレン基を有するフェノール末端ポリアリーレンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるジフェノールのグリシジル誘導体である、請求項4に記載の組成物。

- 4 -

蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項6に記載の組成物。

14. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項7に記載の組成物。

15. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項8に記載の組成物。

16. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期に粘着性を実質的に保持するものである、請求項9に記載の組成物。

17. 下記の(a)および(b)からなる熱硬化性プレプレグであって、Boeing Specification Support Standard B S S 7 2 6 0 に準拠して調製され衝撃されたとき、準等方性パネルが

約6, 68 kJ/mの衝撃に付した後に、300 MPaよりも大きい衝撃後正縮を有し、かつ室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持することを特徴とする、熱硬化性プレプレグ。

- 6 -

ールS、ジヒドロキシナフタレン、フェノール化単量体ジシクロペンタジエン、フェノール化オリゴマージシクロペンタジエン、およびアリーレン基間に点在されたエーテル、カルボニルまたはスルホン基を含有しかつポリアリーレンオリゴマー中に10個以下のアリーレン基を有するフェノール末端ポリアリーレンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるジフェノールのグリシジル誘導体である、請求項6に記載の組成物。

10. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項2に記載の組成物。

11. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項3に記載の組成物。

12. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項5に記載の組成物。

13. 熱硬化性樹脂系が、室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持するものである、請求項6に記載の組成物。

- 5 -

(a) 下記(i)、(ii)および(iii)からなるマトリックス樹脂成分:

(i) エポキシ樹脂成分10~約80重量%、
(ii) 予備反応生成物成分10~約50重量%、
および

(iii)成分(i)および(ii)中のエポキシ基に対して、0.8~約1.6当量の芳香族ジアミン硬化剤

(ここで、上記予備反応生成物成分(ii)は、実質的にフェノール性ヒドロキシル基を含まず、成分(ii)の分子量は相分離が熱硬化性樹脂系の硬化時に生じないようなものであり、(i)および(ii)のすべての%は、成分(i)、(ii)および(iii)の合計重量に対する重量%である)、
および、

(b) 炭素繊維補強剤。

18. 下記の(a)および(b)からなる熱硬化性プレプレグであって、Boeing Specification Support Standard B S S 7 2 6 0 に準拠して調製され衝撃されたとき、準等方性パネルが

- 7 -

約6.68kJ/mの衝撃に付した後に、300MPaよりも大きい衝撃後圧縮を有し、かつ室温での10日貯蔵後に初期の粘着性を実質的に保持することを特徴とする、熱硬化性プレプレグ。

(a) 下記(1)、(II)および(III)からなるマトリックス樹脂成分：

(i) エポキシ樹脂成分10～約80重量%、

(II) 予備反応生成物成分10～約50重量%、

および

(III)成分(1)および(II)中のエポキシ基に対して0.8～約1.6当量の芳香族ジアミン硬化剤

(ここで、前記予備反応生成物成分(II)は、エポキシ樹脂とジフェノールとの、実質的にフェノール性ヒドロキシルを含まない反応生成物であり、成分(II)の分子量は相分離が熱硬化性樹脂系の硬化時に生じないようなものであり、(i)および(II)のすべての%は、成分(1)、(II)および(III)の合計重量に対する重量%である)、および、

(b) 炭素繊維補強剤。